Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdrucks.

Ein Beitrag zur Theorie des Lösungsvorgangs.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 4. März 1902

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

Hans Riesenfeld.

ACAD. LEOP. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **W. Gaus** Herr Dr. phil. **Otto Sackur.**

Mit 4 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XL. Bd. 1. Heft.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0092

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Wintersemester 1901—1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. **Ladenburg,**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **Abegg,**

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der folgenden Arbeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Der Lösungsvorgang ist nicht als rein physikalischer Natur zu betrachten.

2. Der Gismondin ist als selbständiges Mineral anzusehen.

3. Die physikalische Chemie ist nicht als Spezialwissenschaft, sondern als Erweiterung der theoretischen Grundlagen der allgemeinen Chemie anzusehen.

Einleitung.

Gaus hat in einer Arbeit: „Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung“ [1]) im Verfolg der von Abegg und Bodländer [2]) aufgestellten Elektroaffinitätstheorie die komplexen Verbindungen der Schwermetallionen mit Ammoniak untersucht. Er hat gezeigt, dass das Bestreben, Komplexe zu bilden mit wachsender Elektroaffinität der Kationen abnimmt, derart, dass die edlen, gleichzeitig schwach elektroaffinen Metalle Ammoniakkomplexe im weitgehendsten Masse bilden, während die an und für sich schon starken Alkaliionen kaum mehr solche Verbindungen eingehen.

Aber auch im letzteren Falle, selbst wenn keine komplexen Verbindungen auftreten, ist eine Beeinflussung der Löslichkeit durch die Salze zu bemerken. Diese Änderung der Löslichkeit, welche physikalischer Natur ist, hängt jedoch nicht allein von den Kationen ab, sondern ist auch im wesentlichen auf Rechnung der Anionen zu setzen [3]).

Zur weiteren Untersuchung dessen wurde die folgende Arbeit angestellt, um den Einfluss der Anionen auf das Lösungsvermögen des Wassers für Ammoniak zu untersuchen.

Versuchsanordnung.

Die praktische Ausführung der Versuche geschah ähnlich, wie sie von Gaus [4]) angegeben wurde: Knallgas, dessen Volum voltametrisch

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

[2]) Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik: Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[3]) V. Rothmund, Die Änderung der Löslichkeit durch Salze: Zeitschrift f. physik. Chemie **33**, 401 (1900). [4]) loc. cit. S. 238.

bestimmt wird, passiert die ammoniakalische Flüssigkeit. Das Gas, das sich mit Ammoniak bis zu dessen Partialdruck gesättigt hat, wird in bekannte Säure geleitet und die Menge des übergeführten Gases aus der Leitfähigkeitsabnahme der Säure bestimmt, die bei vollständiger Neutralisation auf etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Leitfähigkeit sinkt, denn es ist annähernd: $\Lambda_{HCl} = 360$, $\Lambda_{NH_4Cl} = 120$.

Zu den Versuchen wurden verschiedene Knallgasvoltameter (siehe Fig. 1a) benutzt, die als Elektroden entweder Nickel- oder Platinbleche und als Flüssigkeit reine Natronlauge enthielten[1]). Hierbei ist ganz besonders darauf zu sehen, dass die Lauge vollständig frei von Chlor ist; durch Nichtbeachtung dieser Vorschrift wurden längere Zeit unbrauchbare Resultate erzielt.

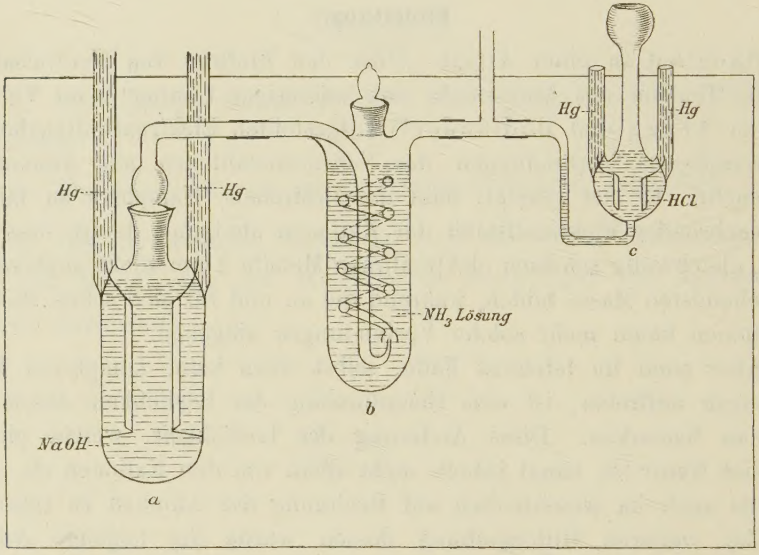

Fig. 1.

Als Sättigungsgefäss diente eine kleine Waltersche Flasche (siehe Fig. 1b) von Hugershoff in Leipzig nach Vorschrift angefertigt, die ca. 60 ccm enthielt. Um eine auch bei geringem Flüssigkeitsvolum möglichst vollkommene Sättigung des Gases mit Ammoniak zu erreichen, steigt das eintretende Gas nicht senkrecht in die Höhe, sondern muss ein langes Spiralrohr passieren; hierdurch wird eine intensive Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erzielt und letztere gleichzeitig durch den Gasstrom gerührt. In dem Hals der Flasche befand sich eine mit ein-

[1]) Öttel, Elektrochem. Übungsaufgaben 1897, 5.

geschliffenem Glasstöpsel verschliessbare kleine Öffnung, durch die vermittelst einer Pipette nach jedem Versuch eine bestimmte Menge der Flüssigkeit zum Titrieren herausgeholt werden konnte. Selbst bei ziemlich schnellem Durchtreiben des Gases trat auch bei nur einer Flasche vollständige Sättigung des Gases mit Ammoniak ein. Die Konzentration des NH_3 änderte sich nach jedem Versuch nur unwesentlich, so dass sein Titer praktisch als konstant angesehen werden konnte; denn zur vollständigen Neutralisation der angewandten 5 ccm 0·01-norm. Säure (= 0·05 Millimol) des Leitfähigkeitsgefässes sind ebenfalls 0·05 Millimol NH_3 erforderlich, die aus 60 ccm von 1-norm. oder 0·5-norm. Ammoniaklösung entführt werden, d. h. von 60, resp. 30 Millimol NH_3 verschwinden bei jedem Versuch ca. 0·1, resp. 0·2 %.

Die Leitfähigkeitsgefässe (s. Fig. 1 c) wichen von den von Gaus beschriebenen etwas ab; die Elektrodenzuleitungen waren nämlich durch Glasröhren isoliert und konnten deshalb ohne den von Gaus benutzten, mit flüssigem Paraffin angefüllten Glasmantel in das Thermostatenwasser gestellt werden, so dass sie schnell dessen Temperatur annahmen; sie enthielten 5 ccm ca. 0·01-norm. Säure, deren Druckhöhe 2·7 cm betrug, in Quecksilber umgerechnet 2 mm.

Sämtliche Apparate (s. Fig. 1), durch dickwandigen Gummischlauch miteinander verbunden, befanden sich in einem Thermostaten, der durch einen Chloroformregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde; die Versuche wurden bei 25·05—25·1° ausgeführt.

Zur Messung des Dampfdruckes wurde die Sättigungsflasche mit ca. 0·5-, resp. 1·0-norm. ammoniakalischer Flüssigkeit und das Leitfähigkeitsgefäss mit 5 ccm ca. 0·01-norm. Salzsäure gefüllt.

Zur genauen Bestimmung der Knallgasmenge wurde ein Kupfervoltameter eingeschaltet und der Strom durch Einsenken der Kupferplatte in die Flüssigkeit geschlossen.

Das sich entwickelnde Knallgas ging zunächst in die Sättigungsflasche und von da mit NH_3-Gas beladen in das Leitfähigkeitsgefäss. Die Abnahme der bekannten Leitfähigkeit der reinen HCl bei ihrer Umwandlung in NH_4Cl wurde nach der Kohlrauschschen Methode gemessen und der Knallgasstrom kurz vor der Sättigung, nämlich immer bei Erreichung eines bestimmten Teilstriches der Brückenwalze, unterbrochen, indem die Kupferplatte des Voltameters aus der Flüssigkeit genommen wurde.

Nunmehr wurde die Leitfähigkeit des Gemisches von $HCl + NH_4Cl$ gemessen, das durch Überführung von so viel NH_3 entstanden ist, als der Gewichtszunahme der Kupferplatte entsprach. Darauf wurde bis

zur vollständigen Neutralisation Gas eingeleitet, und wenn die Leitfähigkeit der Flüssigkeit im Leitfähigkeitsgefäss konstant blieb [1]), der Versuch beendet. Zur Ausführung von Kontrollversuchen brauchte nur das Leitfähigkeitsgefäss gewechselt zu werden; im übrigen konnten die anderen Apparate verbunden bleiben, da ja zur Bestimmung des NH_3-Titers durch die Öffnung im Hals der Flasche einige ccm herauspipettiert und diese durch neue Flüssigkeit ersetzt werden konnten.

In den meisten Fällen wurden Kontrollversuche angestellt, so dass die angegebenen Zahlen stets das Mittel aus den vorgenommenen Versuchen bezeichnen [2]).

Gemessen wurden insgesamt drei Stadien der *HCl*-Leitfähigkeit:

1. der reinen Salzsäure,

2. der bereits grösstenteils gesättigten *HCl*, entsprechend der Zunahme des Kupfers,

3. der vollständig neutralisierten *HCl*.

Bezeichnet man die drei bez. Leitfähigkeiten in willkürlichen Einheiten mit λ_α, λ_β, λ_γ und den Titer der angewandten 5 ccm Salzsäure mit a, so lässt sich die Menge der übergeführten Mole Ammoniak berechnen aus der Formel:

$$m = \frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{\lambda_\alpha - \lambda_\gamma} \cdot 5a.$$

Bezeichnet weiter:

B den herrschenden Barometerdruck,

τ die Tension des Wasserdampfes bei 25°,

Cu die bei einem Versuch abgeschiedene Menge Kupfer,

so gilt nach der von Gaus [3]) angegebenen Ableitung für den Dampfdruck D des Ammoniaks folgender Wert:

$$D = \frac{(B+2)^2}{\left(1 + 23{\cdot}63\,\frac{Cu}{m}\right)(B+2+\tau)}. \qquad (1)$$

Dieser als „absoluter Dampfdruck“ zu bezeichnende Wert giebt unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes vermittelst Division durch die Konzentration c des Ammoniaks den „molekularen Dampfdruck“ E:

$$E = \frac{D}{c},$$

---

[1]) Die ersten Mengen des über die Neutralisation eingeleiteten NH_3 bewirken aus bekannten Gründen keine merkliche Änderung der Leitfähigkeit.

[2]) Die Unterschiede der einzelnen Bestimmungen betrugen höchstens $\pm 0{\cdot}05$ mm.

[3]) loc. cit.

oder, da $c = \frac{n \,.\, a}{5}$ (n = Anzahl der ccm a-norm. *HCl*, die zur Neutralisation von 5 ccm der Ammoniaklösung aus der Sättigungsflasche gebraucht wurden):

$$E = \frac{(B+2)^2}{\left(\frac{n \,.\, a}{5} + 23{\cdot}63\,\frac{Cu \,.\, n \,.\, a}{5\,m}\right)(B+2+\tau)}$$

$$= \frac{(B+2)^2}{\left(\frac{n \,.\, a}{5} + \frac{23{\cdot}63\,Cu \,.\, n\,(\lambda_\alpha - \lambda_\gamma)}{25\,.\,(\lambda_\alpha - \lambda_\beta)}\right)(B+2+\tau)}. \qquad (2)$$

Der Titer der Salzsäure wurde durch Leitfähigkeit zu 0·00908 bestimmt; derselbe Wert ergab sich auf alkalimetrischem Wege, indem die Salzsäure mit einer bekannten, genau abgewogenen Oxalsäure verglichen wurde.

Da der Grad der Sättigung der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäss durch den Bruch $\frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{\lambda_\alpha - \lambda_\gamma}$ [1]) dargestellt wird, so ergiebt sich, dass die absolute Grösse der Leitfähigkeit, mithin auch die Kapazität des Gefässes, unbekannt bleiben konnte. Zur Ermittelung des *HCl*-Titers wurde sie jedoch festgestellt und ergab sich zu 0·4572.

Die Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäss wurde durch genaue Verdünnung aus einer stärkeren hergestellt, welche zur Titration des Ammoniaks der Sättigungsflasche benutzt wurde. Ein etwaiger Fehler in der Titerbestimmung würde sich im Resultat geltend machen, indem er einen umgekehrt proportionalen Fehler im molekularen Dampfdruckwerte ausmachen würde [2]).

Die untersuchten ammoniakalischen Lösungen waren in Bezug auf NH_3 grösstenteils ca. 1-normal; nur zur Ermittelung der Abhängigkeit des NH_3-Druckes von der NH_3-Konzentration wurden auch Versuche mit 0·5-norm. NH_3 angestellt.

Der Dampfdruck einer 1-norm. Ammoniaklösung ergab genau den von Gaus [3]) gefundenen Wert:

$$D = 13{\cdot}45\ \text{mm},$$

[1]) In dieser Formel hatten λ_α und λ_γ, als Leitfähigkeiten der immer gleich starken *HCl* und der neutralen NH_4-Flüssigkeit stets einen konstanten Wert; für λ_β konnte der Wert konstant erhalten werden, indem immer bei Erreichung eines bestimmten Teilstriches auf der Brückenwalze der Strom unterbrochen wurde. Die einzige Variable bei Ausführung eines Versuches war also nur die Gewichtszunahme der Kupferplatte, die der Knallgasmenge und somit der übergeführten Menge NH_3 entsprach; die stets konstanten Werte für λ_α und λ_γ bildeten zugleich ein Kriterium für den richtig bestimmten Titer der Salzsäure.

[2]) wie aus Formel (2) ersichtlich. [3]) loc. cit. S. 243.

für 0·506-norm. NH_3 wurde $E = 13{\cdot}27$ mm ermittelt, während aus Gaus[1]) $E = 13{\cdot}30$ mm interpoliert wird; beide Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler miteinander gut überein.

Abhängigkeit des NH_3-Partialdrucks von der NH_3-Konzentration.

Die ersten Versuche galten der Frage, in welcher Weise die Ammoniakdampfdrucke aus Salzlösungen von der Konzentration des Ammoniaks abhängig sind.

Zu diesem Zwecke wurden zwei NH_3-Konzentrationen, ca. 0·5- und 1·0-norm., verwandt, in denen einige Salze in drei verschiedenen Konzentrationen gelöst wurden.

Bezeichnen c_1 und c_2 die bez. Konzentrationen des schwächeren und stärkeren NH_3, D_1 und D_2 die bez. absoluten Dampfdrucke, so ergiebt sich folgende Tabelle 1 der NH_3-Konzentrationsfunktion.

Tabelle 1.

Salz	Konzentr. des Salzes	c_1	c_2	D_1 mm	D_2 mm	$\frac{c_1}{c_2} : \frac{D_1}{D_2}$
KCl	0·5	0·528	1·06	7·65	15·38	1·00
„	1·0	0·528	1·052	8·22	16·33	1·00
„	1·5	0·529	1·052	8·62	17·50	1·02
KBr	0·5	0·529	1·050	7·50	14·85	1·00
„	1·0	0·531	1·050	8·00	15·65	1·01
„	1·5	0·540	1·050	8·40	16·50	1·01
KJ	0·5	0·530	1·035	7·28	14·35	1·01
„	1·0	0·530	1·022	7·40	14·60	1·02
„	1·5	0·529	1·010	7·60	14·96	1·02
LiCl	0·5	0·474	1·02	6·36	14·00	1·02
„	1·0	0·472	1·02	6·25	13·62	1·01
„	1·5	0·469	1·01	6·04	13·00	1·00
Reines NH_3	—	0·506	1·00	6·71	13·45	1·01

Die übereinstimmenden Werte für den Faktor der letzten Rubrik zeigen, dass das Verhältnis von Ammoniakkonzentration und Dampfdruck ziemlich genau konstant ist. Der Mittelwert $\frac{c_1}{c_2} : \frac{D_1}{D_2}$ ist im Mittel 1·01, gleich dem für reines salzfreies Ammoniak gefundenen 13·45 : 13·27.

Daraus ergiebt sich, dass der molekulare Ammoniakdruck E auch in einer Salzlösung aus beliebigen Ammoniakkonzentrationen innerhalb der Konzentrationen von ca. 0·5—1·0-norm. nach dem Henryschen Gesetz berechnet werden kann.

Daher wurden auch alle folgenden Untersuchungen über die Einwirkung von Salzen auf die ammoniakalische Lösung mit nur einer NH_3-Konzentration, nämlich ca. 1-norm. NH_3, angestellt.

[1]) loc. cit. 247.

Abhängigkeit des NH_3-Partialdrucks von der Salzkonzentration.

Die Salze, meistens von Kahlbaum bezogen, wurden in drei verschiedenen Konzentrationen, 0·5-, 1·0- 1·5-norm., dem Ammoniak zugesetzt, und zwar wurden hauptsächlich Kaliumsalze, einige Natrium- und Lithiumsalze verwendet; in der folgenden Tabelle 2 bezeichnen die unter E aufgeführten Werte den molekularen Dampfdruck der betreffenden Salze in 1-norm. NH_3, während die ΔE benannten Zahlen die Differenz zwischen dem molekularen Dampfdruck E und dem Dampfdruck 13·45 mm einer 1-norm. reinen NH_3-Lösung angeben (in mm).

Tabelle 2.

Salzzusatz in Mol	E			ΔE		
	0·5	1·0	1·5	0·5	1·0	1·5
KCl	14·49	15·53	16·63	1·04	2·08	3·18
KBr	14·14	14·89	15·70	0·69	1 44	2·25
KJ	13·85	14·28	14·80	0·40	0·83	1·35
KOH	15·80	18·80	22·19	2·35	5·35	8·74
$NaCl$	14·32	15·14	15·96	0·87	1·69	2·51
$NaBr$	13·95	14·69	15·10	0·50	1·24	1·65
Na_J	13·51	13·58	13·66	0·06	0·13	0·21
$NaOH$	15·37	17·09	18·80	1·92	3·64	5·35
$LiCl$	13·72	13·35	12·87	0·27	— 0·10	— 0·58
$LiBr$	13·43	12·94	12·35	— 0·02	— 0·51	— 1·10
LiJ	13·05	12·28	11·27	— 0·40	— 1·17	— 2·18
$LiOH$	15·56	16·64	17·51	2·11	3·19	4·06
KF	16·04	18·65	21·47	2·59	5·20	8·02
KNO_3	14·59	15·61	16·75	1·14	2·16	3·30
KNO_2	14·62	15·72	16·85	1·17	2·27	3·40
KCN	14·55	15·70	16·86	1·10	2·25	3·35
$KCNS$	14·45	15·50	16·54	1·00	2·05	3·09
KBO_2	16·54	19·88	23·70	3·09	6·43	10·25
$^1/_2$ K_2SO_4	15·37	17·42	19·85	1·92	3·97	6·40
$^1/_2$ K_2SO_3	15·54	17·52	19·93	2·09	4·07	6·48
$^1/_2$ K_2CO_3	17·10	20·75	24·40	3·65	7·30	10·95
$^1/_2$ K_2CrO_4	15·52	17·46	19·93	2·07	4·01	6·48
$^1/_2$ $K_2C_2O_4$	15·52	17·46	19·93	2·07	4·01	6·48
$(CH_3COO)K$	15·55	17·59	19·67	2·10	4·14	6·22
$(COOH)K$	15·49	17·70	19·83	2·04	4·25	6·38
$^1/_2$ K_2HPO_4	15·64	17·99	20·29	2·19	4·54	6·84
$^1/_2$ Na_2S	15·18	16·94	18·55	1·73	3·49	5·10
$KClO_3$ 0·25-n.	14·51	—	—	1·06	—	—
$KBrO_3$ 0·25	14·31	—	—	0·86	—	—
KJO_3 0·25	14·14	—	—	0·69	—	—

Die Betrachtung der Tabelle 2, 2a zeigt, dass die Erhöhung des Dampfdrucks ziemlich proportional mit der Salzkonzentration verläuft; noch besser kann diese Beobachtung aus folgender abgeleiteten Tabelle 3 und 3a gewonnen werden, in der die molekularen Dampfdruckerhöhungen, also die Werte $\frac{\Delta E}{n}$ berechnet sind.

Tabelle 2a.

Dampfdruckwerte nach Gaus.

Salz 0·4-n.	E	ΔE	Salz 0·4-n.	E	ΔE
$NaOH$	14·96	1·51	NH_4NO_3	13·43	— 0·02
KCl	14·45	1·00	$BaCl_2$	13·43	— 0·02
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	14·42	0·97	NH_4J	13·20	— 0·25
$^1/_2(NH_4)_2C_2O_4$	14·27	0·82	NH_4CNS	13·18	— 0·27
$NaCl$	14·24	0·79	$SrCl_2$	13·16	— 0·29
$^1/_2(NH_4)_2C_4H_4O_6$	13·83	0·38	$CaCl_2$	12·68	— 0·77
NH_4Cl	13·53	0·09	$MgCl_2$	11·44	— 2·01

Tabelle 3.

Salz	$\frac{\Delta E}{0·5}$	$\frac{\Delta E}{1·0}$	$\frac{\Delta E}{1·5}$
KCl	2·08	2·08	2·12
KBr	1·33	1·44	1·50
KJ	0·80	0·83	1·00
KOH	4·70	5·35	5·70
$NaCl$	1·74	1·69	1·67
$NaBr$	1·00	1·24	1·10
NaJ	0·12	0·13	0·14
$NaOH$	3·84	3·64	3·56
KF	5·18	5·20	5·35
KNO_3	2·28	2·16	2·20
KNO_2	2·34	2·27	2·26
KCN	2·20	2·25	2·23
$KCNS$	2·00	2·05	2·06
$^1/_2K_2SO_4$	3·84	3·97	4·26
$^1/_2K_2SO_3$	4·18	4·07	4·32
$^1/_2K_2CO_3$	7·30	7·30	7·30
$^1/_2K_2CrO_4$	4·14	4·01	4·32
$^1/_2K_2C_2O_4$	4·14	4·01	4·32
CH_3COOK	4·20	4·14	4·15
$HCOOK$	4·08	4·25	4·25
$^1/_2K_2HPO_4$	4·38	4·54	4·56
KBO_2	6·18	6·43	6·84
$^1/_2Na_2S$	3·46	3·49	3·40
$KClO_3$	4·24	—	—
$KBrO_3$	3·44	—	—
KJO_3	2·76	—	—

Für die von Gaus gemessenen Salze sind die entsprechenden Werte:

Tabelle 3a.

Salz	$\frac{\Delta E}{n}$	NH_4-Salz	$\frac{\Delta E}{n}$
$NaOH$	3·8	$^1/_2SO_4''$	2·4
$NaCl$	2·0	$^1/_2C_2O_4''$	2·05
KCl	2·5	$^1/_2C_4H_4O_6''$	0·95
$BaCl_2$	— 0·05	Cl'	0·22
$SrCl_2$	— 0·72	NO_3'	— 0·05
$CaCl_2$	— 1·9	CNS'	— 0·7
$MgCl_2$	— 5·0	J'	— 0·6

Die Übereinstimmung mit unseren Zahlen ist für die beiderseitig gemessenen Stoffe *NaOH* sehr gut, für *KCl* und *NaCl* mässig.

Für die grosse Mehrheit der Salze — mit Ausnahme der *Li*-Salze, auf welche später besonders eingegangen werden soll — ist die molekulare Dampfdruckerhöhung für die verschiedenen Konzentrationen jedes Salzes nahezu gleich, so dass man, ähnlich wie für das Ammoniak, auch die Konzentrationsfunktion der Salze als linear betrachten kann.

Da jedoch öfters ein geringer, immerhin aber merklicher Gang der molekularen Dampfdruckerhöhungen vorhanden ist, so darf man die gefundenen Beziehungen nicht auf weite Konzentrationsintervalle ausdehnen.

Andere Konzentrationsberechnungen.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob die bisherigen Resultate, die auf Grund der Arrheniusschen Berechnungsart dargestellt wurden, bei Anwendung einer von dieser verschiedenen Rechnungsweise in einem anderen Lichte erscheinen.

Eine solche Zählungsweise ist die Raoultsche, welche die Konzentration auf 100 g Lösungsmittel angiebt.

Nach dem Beispiel Abeggs[1]) wurden daher die Arrheniusschen Werte in Raoultsche umgerechnet.

Die Dichten der Salzlösungen sind teils mit Hilfe der Moduln[2]) berechnet, teils den Tabellen von „Landolt-Börnstein“ entnommen.

Aus einem Beispiel gehen die Beziehungen der beiden Berechnungen deutlich hervor. Es sei

n = die Salzkonzentration, E der molekulare Dampfdruck nach Arrhenius,
n' = „ „ E' „ „ „ „ Raoult.

Die Dichte einer 1-n. *KCl*-Lösung ist gleich der einer 1-n. NH_4Cl 1·0157
+ dem Modul für K 289
1·0446

d. h. 1 Liter einer 1-norm. *KCl*-Lösung wiegt 1044·6 g.

Diese Lösung enthält 74·6 g $KCl + x$ g H_2O, $x = 1044{\cdot}6 - 74{\cdot}6$ g = 970 g,
d. h. 1 Liter = 1000 ccm einer 1-n. *KCl*-Lösung enthalten 970 g = 970 ccm Wasser,
so dass die 76·4 g *KCl* ein Volum von 1000 — 970 ccm = 30 ccm
einnehmen.

Eine 1-n. NH_3-Lösung hat das spezifische Gewicht von 0·9928 g
d. h. 1 Liter wiegt 992·8 g
Darin sind NH_3 enthalten 17 g
so dass 975·8 g H_2O

[1]) Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen: Diese Zeitschr. **15**, 2 (1894).

[2]) Siehe W. Nernst, Theoretische Chemie (II. Aufl.) 368.

vorhanden sind. Die 17 g NH_3 nehmen also ein Volum von

1000—975·8 = 24·2 ccm ein.

1000 ccm einer gleichzeitig 1-n. KCl- + 1-n. NH_3-Lösung enthalten also

30 ccm KCl + 24·2 ccm NH_3.

Der Rest ist Wasser = 1000 — (30 + 24·2) = 945·8 ccm[1]).

Eine Lösung von 1 n KCl + 1 n NH_3, deren Dampfdruck E ist, enthält also 945·8 g Wasser; sind dagegen 1000 g Wasser da, so ändert sich die Lösung in eine solche von 1 n' KCl + 1 n' NH_3, deren Dampfdruck nunmehr E' wird; es bestehen dann die Beziehungen:

$$n' = \frac{n}{0{\cdot}9458}, \qquad E' = E \,.\, 0{\cdot}9458,$$

im vorliegenden Falle wird:

$$n' = \frac{1}{0{\cdot}9458}, \qquad E' = 15{\cdot}53 \,.\, 0{\cdot}9458.$$

In gleicher Weise sind für einige Salze die Werte nach Raoult berechnet und in folgender Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Salz	n'			E'		
KCl	0·52	1·058	1·61	13·90	14·69	15·48
KBr	0·522	1·065	1·63	13·54	13·97	14·43
KJ	0·526	1·078	1·66	13·18	13·23	13·50
KOH	0·516	1·05	1·57	15·32	18·12	21·24
K_2SO_4	0·518	1·05	1·592	14·80	16·61	18·70
$LiCl$	0·517	1·045	1·585	13·25	12·78	12·19

Der Dampfdruck einer 1-norm. reinen NH_3-Lösung, also von 17 g NH_3 + 1000 g H_2O, nach Raoultscher Rechnung beträgt 13·10 mm.

Zum besseren Vergleich sind auf beistehender Fig. 2 beide Konzentrationsrechnungen graphisch dargestellt, in einem Koordinatensystem, dessen Abscissen die Salzkonzentrationen und dessen Ordinaten die Dampfdruckwerte darstellen.

Ein Vergleich zeigt, dass die Kurven nach Raoultscher Rechnung gegen die Konzentrationsaxe tiefer liegen und bei vollständiger Einzeichnung dichter nebeneinander kommen würden als nach Arrhenius. Dies letztere gilt allerdings nur für die Kurven oberhalb der Abscissenaxe; für die Lithiumsalze tritt naturgemäss der umgekehrte Fall ein, dass ihre Abweichungen von der Abscissenaxe in Raoultscher Zählung grösser werden.

[1]) Diese Art der Umrechnung kann zwar keine genauen Resultate liefern, weil weder Kontraktionen, noch Dilatationen, die bei Herstellung der Lösungen aus den Komponenten entstehen, berücksichtigt sind; doch genügt sie für den vorliegenden Vergleichszweck.

Für die Darstellung der Resultate bietet die Raoultsche Berechnung keinerlei Vorzüge zur Erkennung von Gesetzmässigkeiten; im Gegenteil ergiebt die Arrheniussche Zählung, wie oben konstatiert, eine etwas nähere Linearität der Konzentrationsfunktionen und empfiehlt sich so schon wegen ihrer mathematischen Einfachheit.

Sie soll daher auch weiterhin beibehalten werden.

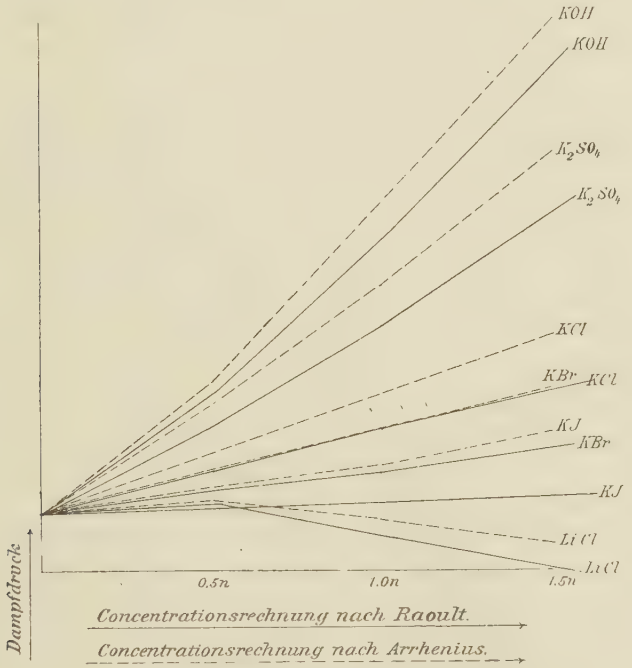

Fig. 2.

Die Resultate.

In Arrheniusscher Rechnung sind auf umstehender Fig. 3 die Zahlen aus Tabelle 2 in Kurven dargestellt, die sich, wie man sieht, ziemlich auffällig in zwei Gruppen teilen: $\Delta E/n < 2{\cdot}3$ und $> 3{\cdot}5$.

1. Die Salze, welche eine verhältnismässig geringe Erhöhung des Dampfdrucks geben, enthalten ausschliesslich einwertige Anionen.

2. Die Salze, welche weit höher liegen als die unter 1. erwähnten, sind die aller mehrwertigen Anionen, sowie der einwertigen des Hydroxyds, Fluorids, Borats, Acetats, Formiats, Chlorats, Bromats und Jodats.

Das Fluorid liesse vielleicht vermuten, dass es ebenfalls ein zweiwertiges Anion, die Molekel des Salzes also K_2F_2 wäre, analog der z. B.

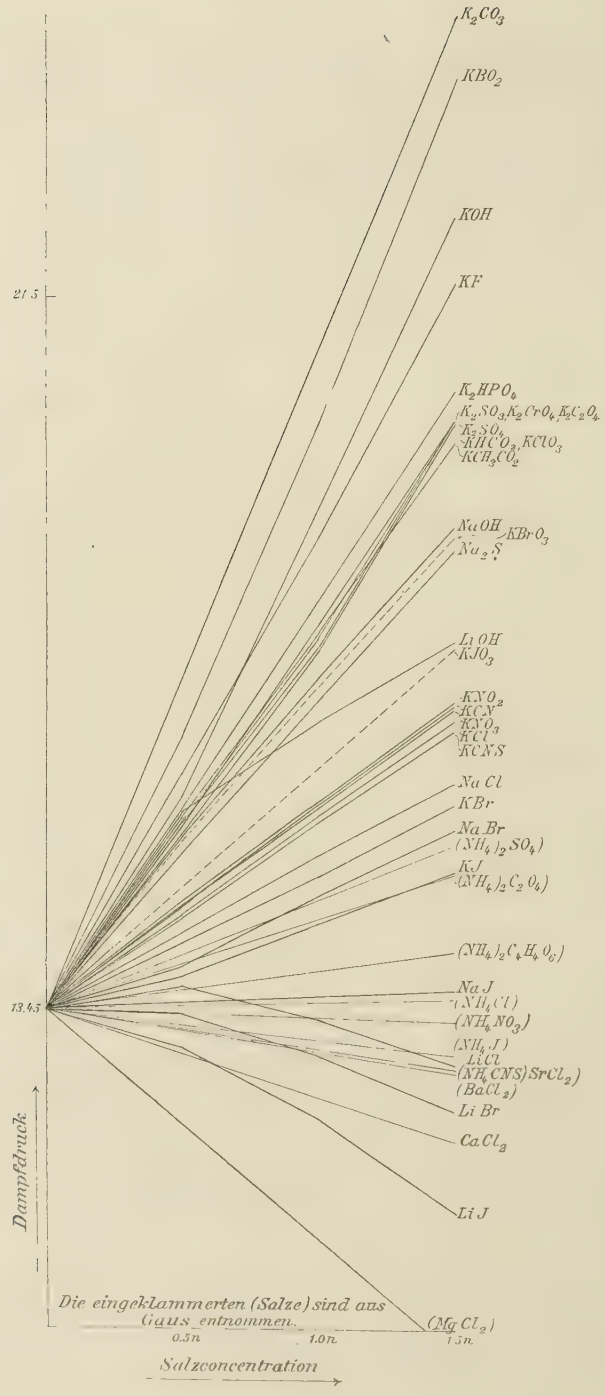
K_2CO_3
KBO_2
KOH
KF
21.5
K_2HPO_4
K_2SO_3 K_2CrO_4 $K_2C_2O_4$
K_2SO_4
$KHCO_3$ $KClO_3$
KCH_3CO_2
$NaOH$ $KBrO_3$
Na_2S
$LiOH$
KJO_3
KVO_2
KCN
KVO_3
KCl
$KCNS$
$NaCl$
KBr
$NaBr$
$(NH_4)_2SO_4$
KJ
$(NH_4)_2C_2O_4$
$(NH_4)_2C_4H_4O_6$
NaJ
(NH_4Cl)
(NH_4NO_3)
(NH_4J)
$LiCl$
(NH_4CNS) $SrCl_2$
$(BaCl_2)$
$LiBr$
$CaCl_2$
LiJ
13.45
Dampfdruck
Die eingeklammerten (Salze) sind aus Gaus entnommen.
0.5n
1.0n
1.5n
$(MgCl_2)$
Salzconcentration

Fig. 3.

von Jäger[1]) gefundenen Formel für die Flusssäure H_2F_2 und dem schon längere Zeit bekannten sauren Salze KHF_2, was sich wohl durch Gefrierpunktsbestimmungen feststellen liesse.

Für die übrigen zweifellos einwertigen Anionen der zweiten Gruppe lässt sich jedoch irgend eine ersichtliche Gemeinsamkeit nicht konstatieren. Die Vermutung, dass die Schwäche des Anions massgebend wäre, wie man aus OH' und BO_2' schliessen könnte, bestätigt sich nicht angesichts der Anionen HCO_2' und CH_3CO_2', für welche man keinen Grund hat, sie als besonders schwach anzusehen, z. B. etwa schwächer als die der ersten Gruppe angehörigen NO_2' und CN'.

Eine gewisse Andeutung liegt allerdings vor, als wenn neben anderen weiter unten zu erörternden Einflüssen ein Zusammenhang mit der Fähigkeit der Salze besteht, Hydrate zu bilden. Von den Kaliumsalzen in der Gruppe $\Delta E/n > 3{\cdot}5$ sind nämlich feste Hydrate bekannt von allen ausser KBO_2, K_2HPO_4, K_2SO_4, $KHCO_2$, KCH_3CO_2, $KClO_3$; in der Gruppe $\Delta E/n < 2{\cdot}3$ existieren keine Hydrate von irgend einem Salze, ausser denen, welche wie Li, Ba und Ca zweifellos chemische Verbindungen bilden und aus diesem Grunde so tief stehen. Formuliert man, was noch rationeller erscheint, die Regel so, dass alle Anionen stark erhöhend auf den NH_3-Druck wirken, die, nach verschiedenen Salzen beurteilt, Neigung zur Hydratisierung besitzen, so wird die Anzahl der Ausnahmen von Gruppe 1 noch erheblich geringer; denn von Boraten, Phosphaten, Formiaten, Acetaten sind bei anderen als K-Salzen[2]) viele Hydrate bekannt; es bleibt nur das ClO_3' als wirkliche Ausnahme übrig. Man wäre hiernach berechtigt anzunehmen, dass die starke Erhöhung des Dampfdrucks, resp. Verminderung der Löslichkeit bei den Salzen der ersten Gruppe zu einem wesentlichen Teil daher rührt, dass die Hydratation dieser Salze einen beträchtlichen Teil des Wassers beschlagnahmt. Leider sind wir über den Hydratationsgrad in Lösungen trotz einiger Versuche[3]) noch zu unvollkommen unterrichtet, um konkretere Schlüsse ziehen zu können.

Ähnliche Untersuchungen über den Einfluss von Salzen auf das Ammoniak hat Konowalow[4]) angestellt, deren Resultate aber insofern

[1]) Über die Löslichkeit von Fluoriden. Inaugural-Dissert., Breslau 1901 und Zeitschr f. anorg. Chemie **27**, 28 (1901).

[2]) Bei den K-Salzen scheinen die anhydrischen Salze eine besonders viel kleinere Löslichkeit zu besitzen, als die in Lösung vielleicht neben ihnen vorhandenen Hydrate, so dass letztere fast nie zur Abscheidung gelangen.

[3]) Nernst, Lotmar, Garrard und Oppermann, Göttinger Nachrichten 1900, Heft 1, S. 1—22. [4]) Über die Beziehungen des NH_3 zu Salzen in wässerigen Lösungen: Chem. Centralblatt 1900, I.

keinen direkten Vergleich mit den unserigen zulassen, als seine Versuche unter anderen äusseren Verhältnissen, nämlich bei einer Temperatur von 60°, stattfanden. Er liess durch mehrere Apparate eine Quantität Luft streichen, welche das Ammoniak mit sich führte. Die Menge des NH_3 bestimmte er nicht durch Leitfähigkeit, sondern durch Titration[1]).

Aus seinen Resultaten hat Konowalow Gesetzmässigkeiten gefolgert, mit denen die von uns gewonnenen Daten keineswegs im Einklang stehen.

Auf Grund der „Hydrattheorie" erklärt er, „dass die Salze in ihrer Wirkung auf NH_3 additiv die Eigenschaften der freien Basen und Säuren zeigen, indem die stärkste Base das NH_3 am energischsten austreibt, durch die stärkste Säure die Wirkung am meisten paralysiert wird." Diese Folgerung ist aber nicht zutreffend; denn erstens zeigt sich für die Salze gleich starker Säuren ein deutlicher Unterschied in ihrem Einfluss auf den NH_3-Dampfdruck, wie aus den abnehmenden Werten der Reihe *KCl—KBr—KJ* und den analogen *Na-*, *Li-*, NH_4-Salzen zu ersehen ist.

Nach Konowalow müsste also die Stärke in der Reihe *HCl-HBr-HJ* zunehmen, während doch allen drei Säuren die gleiche Stärke zukommt, wie die Untersuchungen auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage ergeben haben, welch letztere aber Konowalow nicht anerkennen wird.

Angesichts der folgenden Belege dürfte es ihm jedoch schwer fallen, seine hydrattheoretische Erklärung aufrecht zu erhalten:

Die Salze der sehr schwachen Säuren HNO_2 und *HCN* bewirken nämlich einen viel niedrigeren NH_3-Druck als die der starken Säuren H_2SO_4 und *HF*, und unterhalb letzterer finden wir ferner noch eine ganze Reihe Salze schwächerer Säuren, nämlich Phosphat, Chromat, Sulfit, Oxalat, Formiat, Acetat, die zudem alle mit dem Sulfat, also einer viel stärkeren Säure nahezu gleichstehen.

Völlig ad absurdum geführt wird jedoch Konowalows „Erklärung" an unserem Versuchsmaterial, wo Karbonat und Borat weit oberhalb der freien Base *KOH* liegen, also die stärkste Base, die das NH_3 am stärksten austreiben sollte, von ihren genannten Salzen noch übertroffen wird. Allerdings ist diese letztere Reihenfolge bei 60° nach

[1]) Aus dieser kurzen Beschreibung der Versuchsanordnung Konowalows ist zu ersehen, dass die am Anfang vorliegender Arbeit angegebene Methode praktischer und genauer ist, schon aus dem Grunde, weil bei letzterer Anordnung eine nur unbedeutende Menge NH_3 weggeführt wird.

Konowalows Befund im Sinne seiner Erklärung richtig, doch zeigen unsere Zahlen, dass dann die Richtigkeit der hydrattheoretischen Erklärung von der Temperatur abhängen müsste. Es wird jedoch weiter unten gezeigt werden, dass die Wirkung der freien Base überhaupt nicht auf einer chemischen Beziehung zum NH_3 beruht, während beim Karbonat (und wahrscheinlich auch beim Borat) chemische Kräfte auftreten, so dass die Wirkung von Base und Salzen gar nicht miteinander vergleichbar sind.

In bester Übereinstimmung dagegen sind unsere Resultate, insofern sie die Reihenfolge der Metalle betreffen. Soweit Konowalows Arbeit vorliegt, die uns leider nur in einem Referat zugänglich ist, ist für die Chloride eine Erhöhung des Dampfdruckes in der Reihenfolge $Li—NH_4—Na—K$ beobachtet.

Aus dem grösseren Material unserer Untersuchungen ist dieselbe Reihenfolge sowohl für die Chloride als auch für die Bromide, Jodide und Hydroxyde zu ersehen. Für die Halogene verläuft eine analoge Reihenfolge in der Richtung $OH—Cl—Br—J$; es resultiert demnach ein additives Schema, für ein Alkaliion eine konstante Anionenreihe, für die Halogene und Hydroxyd eine konstante Kationenreihe.

So ergeben sich für die E-Werte folgende Differenzen (aus Tabelle 2, S. 13):

	$Cl—Br$	$Cl—J$	$OH—Cl$	$Cl—CNS$
K	0·35	0·64	1·31	0·5
Na	0·37	0·81	1·05	—
Li	0·29	0·67	1·84	—
NH_4	—	0·85	—	0·9

welche zeigen, dass diese Additivität zwar keine strenge, doch aber eine annähernde ist.

Dasselbe ergiebt folgender Vergleich der von uns resp. von Gaus gemessenen K- und NH_4-Salze:

	Cl	J	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 C_2O_4$	NO_3	CNS
K	2·5	0·8	3·8	4·1	2·3	1·0
NH_4	0·2	— 0·6	2·4	2·05	— 0·05	— 0·7
$K—NH_4$	2·3	1·4	1·4	2·05	2·3	2·7

Bemerkenswert ist, dass die Reihenfolge von $Cl—Br—J$ und $ClO_3—BrO_3—JO_3$ auch nahezu quantitativ übereinstimmt, da $\Delta E/n$ für $Cl—Br = 0·75$ und $ClO_3—BrO_3 = 0·80$, für $Cl—J = 1·28$ und $ClO_3—JO_3 = 1·48$ beträgt.

Konowalow führt die Erhöhung des Dampfdruckes der Reihe $Li—NH_4—Na—K$ auf den Einfluss des zunehmenden Molekulargewichtes zurück.

Diese Regel bedarf jedoch der Einschränkung, dass sie nur innerhalb einer Gruppe im periodischen System gilt; denn sie versagt z. B. beim Vergleich der Chloride von Alkalien mit denen der alkalischen Erden.

Dampfdruck und Löslichkeit.

Um die theoretische Verarbeitung des Zahlenmaterials auf breiterer Basis, d. h. unter Hinzuziehung anderweitiger Forschungsergebnisse, insbesondere derjenigen von Rothmund[1]), durchführen zu können, empfiehlt es sich, die NH_3-Dampfdrucke in NH_3-Löslichkeiten umzurechnen.

Hierfür benutzen wir die bekannte Wechselbeziehung beider Grössen, wonach man als Löslichkeiten definiert diejenigen Ammoniakkonzentrationen in Salzlösungen, bei denen sie den gleichen Partialdruck ausüben.

Da nach früheren und unseren Beobachtungen sowohl für reine wie salzhaltige Ammoniaklösungen das Henrysche Gesetz der Proportionalität der NH_3-Konzentrationen in Flüssigkeit und Dampf sehr nahe zutrifft, so ist dem Ammoniakdruckverhältnis zweier Lösungen von gleichem Ammoniakgehalt umgekehrt proportional das Löslichkeitsverhältnis des NH_3 in ihnen.

Zur Berechnung der Löslichkeiten wurde demnach der E-Wert für reines Wasser (13·45) durch die E-Werte der verschiedenen Lösungen dividiert, womit die Löslichkeit des NH_3 in reinem Wasser zur Einheit wird.

Nach dieser Umrechnung ist folgende Löslichkeitstabelle 5 angefertigt, deren Zahlen also die Konzentration des NH_3 in Mol/Liter der betreffenden Salzlösungen beim Partialdruck 13·45 mm für 25° bezeichnen.

Zum näheren Vergleich mit Rothmund sind einige Werte in Fig. 4 S. 23 graphisch dargestellt, und die Tabelle 6 gegeben, in welcher die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen pro Mol Salz, nämlich der Ausdruck

$$\frac{1}{n}\frac{l_0 - l}{l_0}$$ berechnet sind,

wenn l_0 = Löslichkeit des NH_3 in Wasser,

l = „ „ „ in der Salzlösung gemäss obiger Tab. 5,

n = Konzentration des Salzes bedeutet.

[1]) Die Änderung der Löslichkeit durch Salze: Zeitschr. für physik. Chemie **33**, 401 (1901).

Tabelle 5.

Salzlösung	0·5-normal	1·0-normal	1·5-normal
KCl	0·930	0·866	0·809
KBr	0·950	0·904	0·857
KJ	0·970	0·942	0·900
KOH	0·852	0·716	0·607
$NaCl$	0·938	0·889	0·843
$NaBr$	0·965	0·916	0·890
NaJ	0·995	0·992	0·985
$NaOH$	0·876	0·789	0·716
$LiCl$	0·980	1·008	1·045
$LiBr$	1·001	1·040	1·090
LiJ	1·030	1·094	1·190
$LiOH$	0·865	0·808	0·768
KF	0·839	0·722	0·626
KNO_3	0·923	0·862	0·804
KNO_2	0·920	0·855	0·798
KCN	0·926	0·858	0·802
$KCNS$	0·932	0·868	0·814
$^1/_3K_2SO_4$	0·875	0·772	0·678
$^1/_2K_2SO_3$	0·865	0·768	0·675
$^1/_2K_2CO_3$	0·788	0·650	0·554
$^1/_2K_2C_2O_4$	0·866	0·771	0·675
$^1/_2K_2CrO_4$	0·866	0·771	0·675
CH_3COOK	0·866	0·765	0·685
$HCOOK$	0·868	0·760	0·678
KBO_2	0·814	0·677	0·560
$^1/_2K_3HPO_4$	0·860	0·749	0·664
$^1/_2Na_2S$	0·887	0·795	0·726
$KClO_3$ 0·25-norm.	0·927	—	—
$KBrO_3$ 0·25-norm.	0·940	—	—
KJO_3 0·25-norm.	0·951	—	—

Rothmund[1]) stellt die relativen Löslichkeitserniedrigungen für eine Reihe von Stoffen, nämlich Wasserstoff[2]), Stickstoffoxydul[3]), Kohlendioxyd[4]), Äthylacetat[5]) und Phenylthiokarbamid, in verschiedenen Salzlösungen zusammen. Wir wollen in Tabelle 7 seine Zusam-

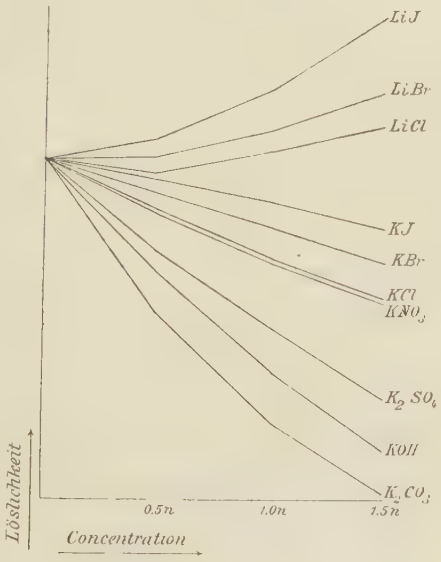

Fig. 4.

[1]) loc. cit.

[2]) Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894).

[3]) Gordon, Zeitschr. für physik. Chemie **18**, 1 (1845). — Roth, Zeitschr. für physik. Chemie **24**, 114 (1897).

[4]) Setschenow, Zeitschr. für physik. Chemie **4**, 117 (1889).

[5]) Euler, Zeitschr. für physik. Chemie **31**, 360 (1899).

Tabelle 6. $t = 25°$

Salz	0.5-normal	1·0-normal	1·5-normal
KCl	0·14	0·134	0·128
KBr	0·10	0·096	0·096
KJ	0·06	0·06	0·066
KOH	0·296	0·28	0·26
$NaCl$	0·13	0·11	0·11
$NaBr$	0·07	0·08	0·07
NaJ	0·1	0·01	0·01
$NaOH$	0·24	0·21	0·19
$LiCl$	0·04	— 0·01	— 0·03
$LiBr$	— 0·02	— 0·04	— 0·06
LiJ	— 0·06	— 0·09	— 0·12
$LiOH$	0·17	0·19	0·16
KF	0·32	0·28	0·25
KNO_3	0·15	0·14	0·13
KNO_2	0·16	0·14	0·13
KCN	0·15	0·14	0·13
$KCNS$	0·14	0·13	0·12
$^1/_2K_2SO_4$	0·25	0·23	0·22
$^1/_2K_2SO_3$	0·27	0·23	0·22
$^1/_2K_2CO_3$	0·42	0·35	0·30
$^1/_2K_2C_2O_4$	0·27	0·23	0·22
$^1/_2K_2CrO_4$	0·27	0·23	2·22
CH_3COOK	0·27	0·23	0·21
$HCOOK$	0·26	0·24	0·21
KBO_2	0·37	0·32	0·29
$^1/_2K_2HPO_4$	0·28	0·25	0·22
$^1/_2Na_2S$	0·23	0·21	0·18
NH_4NO_3 0·4-norm.	0[1])		
$KClO_3$ 0·25-norm.	0·29		
$KBrO_3$ 0·25-norm.	0·24		
KJO_3 0·25-norm.	0·196		
$^1/_2ZnSO_4$ 0·4-norm.	— 0·008[1])		
$^1/_2CaCl_2$ 0·4-norm.	— 0·015[1])		

menstellung mit Hilfe der Zahlen der vorigen Tabelle auf das Ammoniak erweitern.

Aus der Tabelle 7 lässt sich mit Rothmund entnehmen, dass die Löslichkeitserniedrigungen der verschiedenen genannten Stoffe in einer und derselben Salzlösung häufig nahezu die gleiche ist; jedenfalls zeigt sich abgesehen vom Ammoniak eine durchgehend gleiche Reihenfolge der Salze für die verschiedenen Substanzen.

Aus der Gleichheit der Löslichkeitserniedrigung gegenüber so verschiedenen Stoffen ergiebt sich die Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Salz der Lösung rein physikalischer Natur ist, da es unendlich unwahrscheinlich ist, dass eine chemische Wirkung eines Salzes auf verschiedene gelöste Stoffe quantitativ gleich wäre.

[1]) Berechnet aus Gaus, loc. cit. 263.

Tabelle 7.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Salz	Wasserstoff 15°	Stickstoffoxydul 15°	Kohlendioxyd 15°	Äthylacetat 28°	Phenylthiokarbamid 20°	Ammoniak 25°
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·27	0·30	0·32	0·43	0·41	0·21[1]
$^1/_2 Na_2CO_3$	0·29	—	—	—	0·38	0·37[1]
$^1/_2 ZnSO_4$	0·23	—	0·30	0·39	—	— 0·008
$^1/_2 MgSO_4$	0·23	0·29	0·30	0·39	0·32	— 0·18[2]
$NaCl$	0·21	0·24	0·21	0·34	—	0·13
$^1/_2 CaCl_2$	0·21	0·23	—	—	—	— 0·015
KCl	0·20	0·22	—	—	—	0·14
$LiCl$	0·16	0·21	0·17	—	—	0·04
$NaNO_3$	0·20	—	0·10	—	0·10	0·10[1]
KNO_3	0·19	—	0·09	0·12	0·08	0·15
NH_4NO_3	—	—	0·03	—	— 0·07	0

Für den Fall der Ammoniaklöslichkeiten ergiebt sich nun im Zusammenhang damit, dass auch diese mit den übrigen gelösten Stoffen übereinstimmen müssten, soweit die Salzwirkung rein physikalischer Natur ist, so dass man aus der Zusammenstellung der entsprechenden Werte ein Urteil darüber erhoffen kann, wie weit beim Ammoniak die Salzwirkung über eine rein physikalische, d. h. lediglich eine Änderung des Verteilungskoëffizienten hinausgeht.

Einen nahe übereinstimmenden Wert der Löslichkeitserniedrigung beim Ammoniak mit denen der anderen Stoffe, im Sinne einer rein physikalischen Beziehung zwischen Stoff und Salzlösung, findet man bei Na_2SO_4, Na_2CO_3 und den Nitraten der Alkalimetalle.

Ergiebt sich für die Löslichkeitserniedrigung beim Ammoniak ein Unterschied gegen die Werte der anderen Stoffe, so deutet dieser auf eine chemische Reaktion zwischen Salz und NH_3. Ganz evident tritt diese Verschiedenheit beim $ZnSO_4$ und $CaCl_2$ auf, für welche Stoffe ja auch Gaus bereits unzweifelhaft eine chemische Reaktion mit Ammoniak nachgewiesen hat.

Bei den Chloriden der Alkalimetalle K, Na, Li ist ebenfalls deutlich ein Unterschied der Werte für Ammoniak und die anderen Stoffen zu bemerken.

---

[1]) Die Werte für Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaNO_3$ sind berechnet, indem aus den Werten der Tabelle 5 $\frac{KCl}{NaCl}$, $\frac{KBr}{NaBr}$, $\frac{KJ}{NaJ}$ das Verhältnis $\frac{K}{Na}$ bestimmt wurde; durch diesen Bruch, der sich im Mittel zu 0·98 ergab, sind die entsprechenden Kaliumlöslichkeiten dividiert

[2]) Aus Gaus' Wert für $MgCl_2$ unter Annahme der Additivität SO_4—Cl schätzungsweise berechnet.

Zweifellos liegt auch hier ein chemischer Einfluss vor; und da bei den Nitraten von *K*, *Na*, NH_4 geschlossen wurde, dass sie selbst chemisch indifferent seien, mithin also weder das Nitration noch das Alkaliion mit dem Ammoniak reagieren, so folgt daraus, dass bei den Chloriden der chemische Einfluss des Salzes auf Rechnung des Anions, also des Chlors, zu setzen ist.

Hiermit stimmt auch aufs beste überein, dass die Abweichung der Löslichkeitserniedrigung von NH_3 und den anderen gelösten Stoffen nach Tabelle 7 für *KCl* und *NaCl* sehr nahe den gleichen Wert, nämlich 0·07 (für *NaCl* 0·21—0·13, für *KCl* 0·20—0·14) hat.

Sehr erheblich grösser ist dagegen der entsprechende Unterschied für *LiCl*, nämlich 0·12 (0·16—0·04). Dies zieht die Folgerung nach sich, dass hierbei auch das *Li*-Ion eine chemische Wirksamkeit ausüben muss. Auch diese Konsequenz wird durch andere Thatsachen gestützt. Einerseits nämlich existieren schon im festen Zustande chemische Verbindungen von *Li*-Salzen mit NH_3, wie dies auch mit dem Elektroaffinitätsverhältnis der Alkalimetalle übereinstimmt[1]). Andererseits verlangt auch die Beteiligung beider Bestandteile des Salzes an chemischer Wirkung nach dem Massenwirkungsgesetz eine von der Salzkonzentration nicht linear abhängige Kurve, und ein Blick auf Fig. 4 zeigt, dass dies für die *Li*-Salze in auffälligem Unterschied zu allen anderen erfüllt ist[2]).

Der Temperaturkoëffizient.

Die eben gezogenen Folgerungen lassen sich nun noch auf einem weiteren unabhängigen Wege prüfen, der auf folgenden thermodynamischen Schlüssen Rothmunds[3]) beruht.

Er stellte nämlich Versuche über Löslichkeitserniedrigungen bei

---

[1]) Abegg und Bodländer, loc. cit. 483. 490. 491. 498.

[2]) Ein Versuch, unter Zugrundelegung des Mittelwertes 0·18 aus Tabelle 7 für die physikalische relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung den chemischen Anteil des beobachteten Wertes zu isolieren, ergiebt, dass die auf Rechnung chemischer Wirkung entfallenden Löslichkeitszunahmen für

0·5	1·0	1·5 n.-*LiCl*
7	18·8	31·8%

betragen. Mit einer einfachen Formel für die $LiCl$-NH_3-Verbindungen lassen sich diese Werte nach dem Massenwirkungsgesetz allerdings nicht vereinigen. Dies ist jedoch vielleicht darauf zurückzuführen, dass die durch den verschiedenen Salzgehalt bedingte Änderung des Mediums auch für die Reaktion zwischen Salz und NH_3 berücksichtigt werden sollte, was jedoch auf Grund des vorliegenden Materials noch unausführbar erscheint.

[3]) loc. cit.

verschiedenen Temperaturen an, deren Werte er konstant, also unabhängig von der Temperatur fand.

Der Ausdruck $\frac{l_0 - l}{l_0}$ ist also konstant. Es ist also auch $\frac{l}{l_0} = \text{konst.}$, daher:

$$\frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log l_0}{dT} = 0.$$

Nun besteht nach van't Hoff die thermodynamische Beziehung:

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \quad \frac{d \log l_0}{dT} = \frac{q_0}{2T^2},$$

wenn q_0 die Lösungswärme des betreffenden Stoffes in Wasser, q die Lösungswärme in der Salzlösung bezeichnet.

Daraus ergiebt sich $q = q_0$, d. h. bei der Auflösung des Stoffes in Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert wie bei seiner Auflösung in der Salzlösung. Die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Salz bedingt also keine weitere Wärmetönung. Nun ist gerade die Wärmetönung ein Kriterium für die Existenz einer chemischen Reaktion; also ist eine chemische Reaktion zwischen den Salzen und den von Rothmund behandelten Stoffen nicht vorhanden.

Da nun aber umgekehrt eine chemische Wirkung zwischen Salz und gelöstem Stoff eine Wärmetönung bedingen muss, so muss in solchen Fällen die relative Löslichkeit dies durch ihre Abhängigkeit von der Temperatur verraten; d. h. ihr Temperaturkoëffizient muss von 0 verschieden sein.

Daher bietet unabhängig von dem Vergleich mit anderen Stoffen das Studium der Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen ein Mittel, um eine chemische Wechselwirkung festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden noch zwei Versuche über Löslichkeiten des NH_3 in einer KNO_3- und $LiCl$-Lösung bei 35° angestellt; die Ergebnisse waren folgende:

Der Dampfdruck einer 1-norm. NH_3-Lösung betrug bei 35°

$E = 22{\cdot}40$ mm[1]).

Für 0·5-norm. KNO_3-Lösung ergab sich $E = 24{\cdot}40$ mm
0·5- „ $LiCl$ „ „ „ $E = 20{\cdot}52$

Daraus berechnen sich die relativen Löslichkeitserniedrigungen:

in der KNO_3-Lösung zu 0·16
„ „ $LiCl$ „ „ — 0·18

[1]) Der Wert 22·40 mm zeigt, dass der von Gaus zwischen 23° und 27° gefundene Temperaturkoëffizient von 0·67 mm pro 1° für grössere Temperaturintervalle nicht mehr zutrifft.

In gleichem Sinne lassen sich die bei 60° erhaltenen Zahlen Konowalows verwerten, sowie die Löslichkeitsbestimmungen Raoults bei verschiedenen Temperaturen.

Die Werte von Konowalow, sowie die von Raoult, auf relative Löslichkeitserniedrigungen umgerechnet, sind in den folgenden Tabellen 8 und 9 neben die unsrigen gestellt.

Tabelle 8.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen des NH_3.

Salz	25°	35°	*Konowalow* 60°
$^1/_2Na_2CO_3$	0·39	—	0·18
$^1/_2K_2CO_3$	0·30	—	0·23
$^1/_2CaCl_2$	— 0·015	—	— 1·13
KOH	0·26	—	0·24
$NaOH$	0·21	—	0·20
$NaCl$	0·13	—	0·07
KCl	0·14	—	0·11
$LiCl$	0·04	— 0·18	— 0·05
KNO_3	0·15	0·16	0·13
CH_3COOK	0·21	—	0·19
$^1/_2(COOK)_2$	0·21	—	0·18

Tabelle 9.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des NH_3 (*Raoult*)[1].

Salz	0°	8°	16°
KOH	0·080	0·086	0·090
NH_4Cl	0·0118	0·0157	0·0197
$^1/_2Ca(NO_3)_2$	— 0·020	— 0·0233	— 0·026

Die Tabelle 8 zeigt, dass bei den verschiedenen Temperaturen die Werte für die Nitrate und die meisten anderen Stoffe ziemlich konstant ausfallen während die der Chloride durchgehends geändert sind.

Daraus folgt die genaue Bestätigung der Annahme, dass zwischen den Alkalichloriden und Ammoniak eine chemische Reaktion besteht.

Den gleichen Schluss wird man beim Na_2CO_3 und K_2CO_3 zu ziehen haben, da die Änderung der Löslichkeitserniedrigung bei den verschiedenen Temperaturen auf die Existenz einer chemischen Reaktion hinweist.

Auch aus den Raoultschen Zahlen der Tabelle 9 ergiebt sich eine annähernde Bestätigung dessen, dass die Löslichkeitserniedrigung für KOH von der Temperatur unabhängig ist, während bei NH_4Cl und $Ca(NO_3)_2$ ein sehr deutlicher Temperaturkoëffizient vorhanden ist:

[1] Ann. Chim. Phys. (5) 1874, 1, 262.

derselbe liegt bei NH_4Cl allerdings in anderer Richtung, als es den Daten von Konowalow und uns entsprechen würde; doch ist bei dem grossen Unterschied der NH_3-Konzentration eine Übereinstimmung nicht zu erwarten, da die Verschiedenheit des Teilungskoëffizienten, welche bei dem Ammoniakpartialdruck von 13·45 mm für 1-norm. NH_3 und 760 mm für gesättigte NH_3-Lösung vorhanden ist[1]), bereits zeigt, dass das Henrysche Gesetz hier wegen Veränderung des Mediums nicht entfernt gültig ist.

Es bleibt nun noch die Frage nach der Art der chemischen Wechselwirkung zwischen den Alkalichloriden und Ammoniak offen.

Die einwertigen Anionen zeigen in den Alkalisalzen eine graduelle NH_3-Löslichkeitserhöhung vom *Cl* zum *Br* zum *J* und vom *K* zum *Na* zum *Li*. Für die Erklärung der Erniedrigung des Dampfdruckes, d. i. der Löslichkeitserhöhung durch die Kationen der Schwermetalle hat Gaus[2]) ihre Komplexbildung mit Ammoniak herangezogen, was für die Schwermetalle und die alkalischen Erden zweifellos auch die Hauptursache ist. Für die Alkalikationen hat sich dagegen soeben ergeben, dass nur dem *Li* eine merkliche chemische Wirkung auf NH_3 zukommt, während $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ lediglich physikalisch auf die NH_3-Löslichkeit wirken.

Es liegt nun die Annahme nahe, dass analog auch komplexe Verbindungen von Anionen mit Ammoniak bestehen, und zwar ebenfalls derart, dass solche Komplexe um so intensiver gebildet werden, je schwächer die Anionen sind. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks, welche von Abegg und Bodländer[3]) nur den Kationen gegenüber angenommen wird, scheint nach Hofmanns[4]) Auffassung von der Konstitution der Prussidverbindungen und nach Knorr[5]), wenn auch in geringerem Masse, ebenfalls für die Anionen vorhanden zu sein. Unsere obigen Ergebnisse lassen sich demnach so verstehen, dass die chemische Reaktion in der Bildung einer komplexen Verbindung zwischen Chlorion und Ammoniak besteht. Analoges, nur in verstärktem Masse, gilt für das *Br'* und *J'*, wie auch die gekrümmte Form ihrer *Li*-Kurven (Fig. 4) beweist.

Für die Kationen galt als Regel, dass dem elektropositiveren Ion der höhere Dampfdruck zukam; analog findet sich nun hier, dass auch

---

[1]) Nach dem Dampfdruck 13·45 mm der 1-n. *NH*-Lösung sollte bei 760 mm die Lösung 760/13·45 = 56·5 normal bei 25° sein, ist aber nach Raoult nur ca. 20-normal. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

[4]) Hofmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 157(1896). — Lieb. Ann. **312**, 1.

[5]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 729 (1899); vgl. auch Spiegel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 367 (1902).

für die Anionen Cl', Br', J' ihre Elektroaffinität den Grad der Komplexbildung beeinflusst; denn es zeigte sich, dass das sehr starke Anion NO_3' keine chemische Wirkung ausübt, und dass in demselben Sinne die drei Halogene sich nach ihrer chemischen Wirkung auf das NH_3 anordnen.

Zweifellos ist jedoch die Elektroaffinität wie auch bei den Kationen, nur einer von mehreren Faktoren, die bei der Komplexbildung in Betracht kommen; denn wir finden in den schwach elektroaffinen Ionen, wie BO_2', OH', CN' u. a. genügend Beispiele für anscheinend geringfügige Addition. Ehe man hier in die quantitativen Verhältnisse weiter eindringen kann, ist die Trennung der physikalischen von der chemischen Löslichkeitsbeeinflussung erforderlich, deren Durchführung auf dem oben betretenen Wege aber noch weiterer Messungen bedarf.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, welche Wärmetönungen sich aus den Temperaturkoëffizienten ableiten lassen.

Nach Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung zu Gunsten des Systems, das aus dem anderen unter Wärmeabsorption entsteht.

Eine Abnahme der Löslichkeitserniedrigung bei steigender Temperatur bedeutet gleichzeitig eine Zunahme der Löslichkeit.

Da diese Wärme absorbiert, so ist in solchem Falle die Verbindung von NH_3 und Salz endothermisch.

Umgekehrt sind die Verbindungen, infolge deren Bildung eine Zunahme der Löslichkeitserniedrigung eintritt, exothermischer Natur.

Die Berechnung der Wärmetönung selbst kann in Anbetracht des kleinen Versuchsmaterials und der mangelnden Möglichkeit einer Kontrolle unterbleiben.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

1. Der Partialdruck des NH_3 gehorcht sowohl in reinem Wasser wie in Salzlösungen zwischen den Konzentrationen 0·5—1·0-norm. sehr nahe dem Henryschen Gesetz.

2. Die Änderung des NH_3-Druckes hängt bei den meisten Salzlösungen nahe linear von der Salzkonzentration ab.

3. Die Konzentrationsrechnung von NH_3 und dem Salz nach dem Molverhältnis (Raoult) statt nach dem Volum (Arrhenius) ergiebt keine einfacheren Gesetzmässigkeiten.

4. Die Beeinflussung der NH_3-Drucke durch äquivalente Mengen verschiedener Alkalisalze ergiebt, nach ihrer Grösse geordnet, eine ziemlich scharfe Trennung der Salze in zwei Gruppen.

Die schwächer wirksamen Salze sind ausschliesslich solche mit einwertigem Anion, stärker wirken alle mehrwertigen Anionen, von den einwertigen gehören hierher OH', F', BO_2', CH_3COO', $HCOO'$, ClO_3', BrO_3', JO'_3.

Die Wirkung auf den Ammoniakdruck scheint in nahem Zusammenhang mit der Hydratisierungstendenz der Anionen zu stehen, derart, dass grosse Neigung zur Hydratation den Ammoniakdruck stark erhöht.

Der Vergleich von verschiedenen Salzpaaren mit gleichen Anionen oder Kationen ergiebt, dass ihre Wirkung auf den NH_3-Druck ungefähr additiv ist, derart, dass sie ansteigt in gleichen Salzen von *Li* zu NH_4, *Na*, *K* und von *J* zu *Br*, *Cl*, *OH*.

5. Die von Konowalow aufgestellten Gesetzmässigkeiten bestätigen sich nicht an dem obigen umfassenderen Versuchsmaterial.

6. Die aus den Dampfdrucken berechneten relativen Löslichkeitserniedrigungen des NH_3 durch Salzzusätze zeigen teilweise Übereinstimmung mit den analogen Beeinflussungen anderer gelöster Stoffe und sind deshalb als physikalischer Natur zu betrachten, während Verschiedenheiten zwischen NH_3 und anderen gelösten Stoffen auf das Vorhandensein chemischer Wirkung zwischen NH_3 und Salz schliessen lassen.

Diese letztere scheint analog der Kationenkomplexbildung in einer Bildung NH_3-komplexer Anionen zu bestehen, deren Grad mit fallender Elektroaffinität, wie bei den Kationen, zunimmt.

7. Aus dem Vorhandensein von Temperaturkoëffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung ergiebt sich das Vorhandensein einer Wärmetönung, d. h. chemischer Reaktion zwischen NH_3 und Salz, wodurch die unter 6. gezogenen Schlüsse eine gute Bestätigung finden.

Lebenslauf.

Ich, Hans Riesenfeld, bin als Sohn des Prokuristen S. Riesenfeld und seiner Ehefrau Cäcilie geb. Goldstein zu Kattowitz am 8. Juni 1880 geboren. Ostern 1886 trat ich in die städtische Mittelschule zu Kattowitz und von dort Ostern 1889 in das städtische Gymnasium, das ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Sommer 1898 praktizierte ich in der königlichen Hütte zu Gleiwitz und bezog Oktober 1898 die Universität Breslau zum Studium der Chemie. Im Sommersemester 1900 studierte ich in Heidelberg und von da bis zum Ende meiner Studienzeit wieder in Breslau.

Am 2. März 1900 bestand ich das Verbandsexamen und am 17. Februar 1902 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Aschaffenburg, Baumgartner, Bose, Curtius, Freudenthal, Herz, Hintze, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Thode, Vossler.

Ihnen allen sage ich aufrichtigen Dank.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.